

Alkalické kovy, ns¹

Lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium

- Alkalické kovy jsou stříbřité kovy, na čerstvém řezu lesklé, pouze cesium má zlatožlutý odstín.
- Je nutno uchovávat v inertní atmosféře, nebo v petroleji.
- Všechny prvky této skupiny jsou silně **elektropozitivní a cesium je nejelektropozitivnější prvek vůbec** (nepočítáme-li radioaktivní francium).

Některé vlastnosti alkalických kovů

Prvek	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
atomové číslo	3	11	19	37	55	87
hustota	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	?
teplota tání °C	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	27
teplota varu °C	1347	881,4	765,5	688	705	667
kovový poloměr (pm)	152	186	227	248	265	?
iontový poloměr (pro k.č. 6, pm)	76	102	138	152	167	180
I. ionizační energie (eV)	5,390	5,138	4,339	4,176	3,893	4,0
II. ionizační energie (eV)	75,62	47,29	31,81	27,36	23,4	?
elektronegativita (Allred-Rochow)	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

Výskyt v minerálech

Li

lepidolit $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$
spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Na



K

halit NaCl

trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

kryolit Na_3AlF_6

chilský ledek NaNO_3

karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

sylvín KCl

Rb

lepidolit

Cs

pollucit $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$

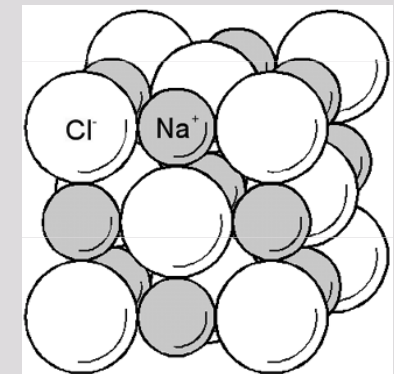
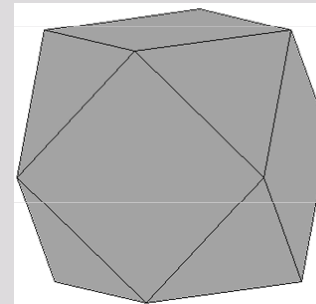
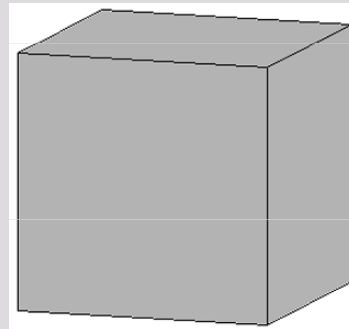


(jezero Bernic, Manitoba)

Fr

HALIT

- **Chemické zloženie:** NaCl
- **Tvrdosť:** 2
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, do šeda, do ružova, modrastá, fialová, oranžová
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený, mastný
- **Štiepaťnosť:** dokonalá
- **Lom:** lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** Solivar pri Prešove, Zbudza
- **Spríevodné minerály:** sylvín, sadrovec, polyhalit, anhydrit, karnalit, kieserit
- **Podobné minerály:** fluorit – má vyššiu tvrdosť a je nerozpustný vo vode; sylvín – má nepríjemnú horkú chuť
- **Testy:** Plameň farbí intenzívne žlto, má slanú chuť. Je rozpustný v studenej vode a po odparení tvorí lodičkovité stupňovité kryštály. Je mastný na dotyk. Ak obsahuje nečistoty, môže fluoreskovať.
- **Použitie:** v potravinárskom a v chemickom priemysle
- **Zaujímavosti:** Je zrejme 1. ťaženým nerastom od doby železnej. Poľské ložisko Wieliczka pri Krakove a tri obdobné v Rakúsku sú dnes turisticky mimoriadne atraktívne múzeá v podzemí.



KRYOLIT



- **Chemické zloženie:** Na_3AlF_6
- **Tvrdosť:** 2,5 - 3
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, žltkastá, hnedá, fialová, čierna
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený až perleťový, mastný
- **Štiepaťnosť:** dobrá
- **Lom:** nerovný
- **Kryštalografická sústava:** monoklinická
- **Výskyt:** Grónsko, Ural, Colorado
- **Spríevodné minerály:** siderit, fluorit, topás, galenit, pyrit, kremeň
- **Podobné minerály:** fluorit (má inú štiepaťnosť), topás (je tvrdší ako kryolit)
- **Testy:** Ľahko sa taví na bezfarebné sklo, je rozpustný v H_2SO_4 , čiastočne aj v HCl .
- **Použitie:** na zníženie bodu tavenia, pri výrobe hliníka elektrolýzou
- **Zaujímavosti:** Už v ohni zápalky sa stráca jeho zakalenie (prechod od kubickej modifikácie). Patrí k tzv. **geologickým termometrom**.

SYLVÍN

- **Chemické zloženie:** KCl
- **Tvrdosť:** 2
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, do žltá, červenkastá, šedá, modrastá
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený
- **Štiepaťnosť:** dokonalá
- **Lom:** lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** u nás sa nevyskytuje
- **Spríevodné minerály:** halit, kalcit, anhydrit
- **Podobné minerály:** halit – ale nie je horký
- **Testy:** Rozpúšťa sa v studenej vode a má horkú chuť.
- **Použitie:** na výrobu draselných hnojív pre poľnohospodárstvo, ako zdroj draslíka
- **Zaujímavosti:** Kryštály sylvínu musia byť chránené pred vzduchom, pretože sa v dôsledku prijímania vzdušnej vlhkosti rozpúšťajú.



Reaktivita alkalických kovů

Chemie je relativně jednoduchá a souvisí se snadným vznikem

ox. stavu **+ I**, výjimečně i **-I**

- tvorba především iontových sloučenin
- pouze u lithia se pozoruje častěji kovalentnější charakter vazeb
- chemie lithia se značně podobá chemii hořčíku (**diagonální podobnost**)

Li⁺ 76 pm Mg²⁺ 72 pm Na⁺ 102 pm

- tvorba komplexů není typická, nejznámější jsou komplexy s makrocyclickými ligandy (crowny)
- existence **Na⁻** je možná v komplexech v podobě makrobicyklických kryptátů

např. **[Na(krypt)]⁺Na⁻**

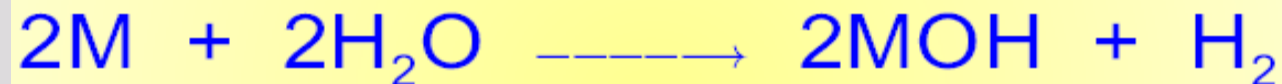
(vznikají reakcí kovového Na v přítomnosti aminu a makrocyclického ligandu a tvoří krystaly, kde centrální atom je uzavřen do trojrozměrné klece z donorových atomů makrocyclického ligandu)

Typické reakce alkalických kovů

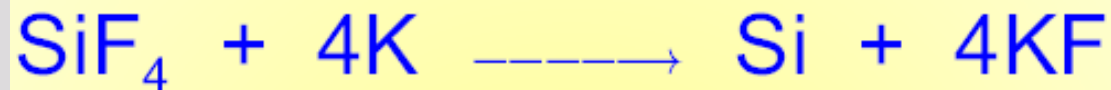
- reakce s většinou prvků probíhají přímo
- na vzduchu se kovy pokrývají vrstvičkou oxidačních produktů – oxidy, hydroxidy, uhličitany alkalických kovů

Redukční účinky alkalických kovů

Reakce s vodou



Reakce nekovových halogenidů

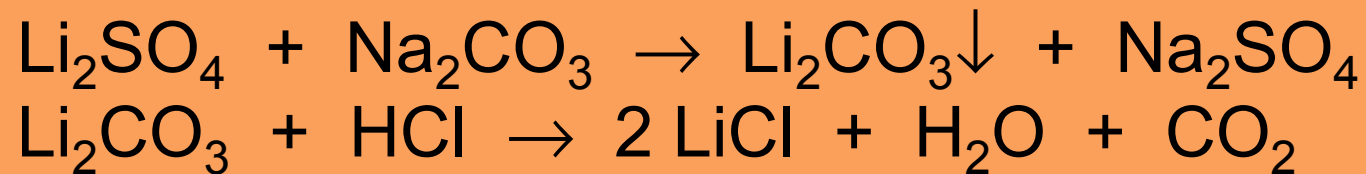


Výroba lithia

Lithium: elektrolýza taveniny **LiCl** (55 %) a KCl (45 %) při teplotě 450 °C

Výroba LiCl

a) vyžíhaný spodumen se extrahuje konc. kyselinou sírovou
a síran lithný se převede na chlorid lithný

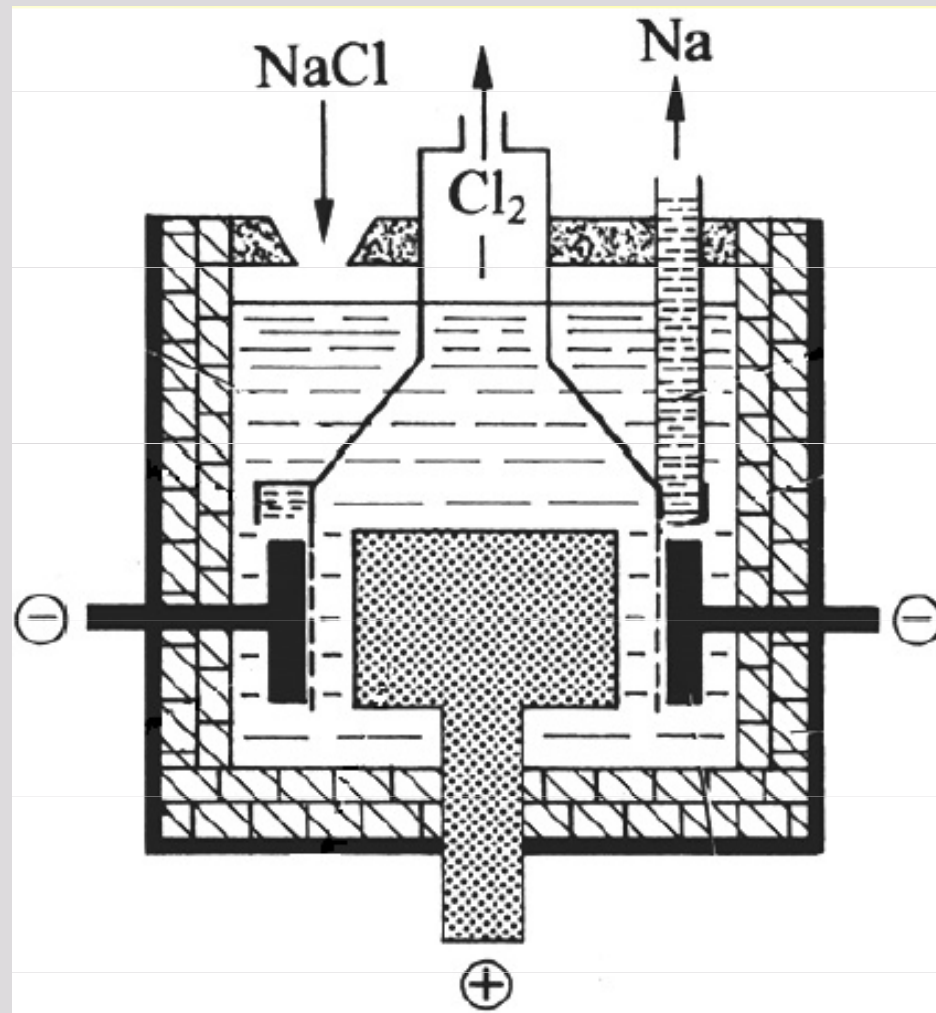


a) spodumen se žihá s vápencem a louží se pak vodou ... LiOH,
který se s HCl převede na chlorid lithný

Li má **nejnižší hustotu vůbec** a jeho slitiny s hořčíkem a hliníkem (např. tzv. LA141 o složení 14 % Li, 1 % Al a 85 % Mg) slouží jako **konstrukční materiál v kosmické technice.**

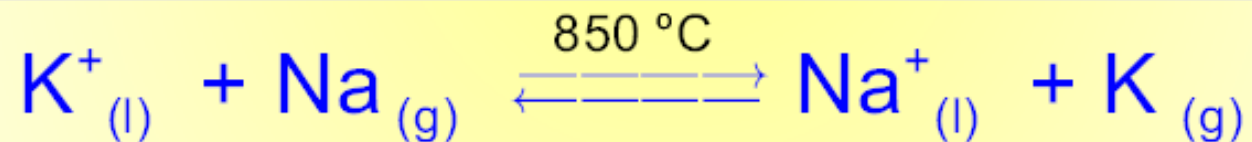
Výroba sodíku

Sodík: elektrolýza taveniny $\text{NaCl} / \text{CaCl}_2$ (4:6) při teplotě $580\text{ }^\circ\text{C}$
(samotný NaCl taje při $808\text{ }^\circ\text{C}$)

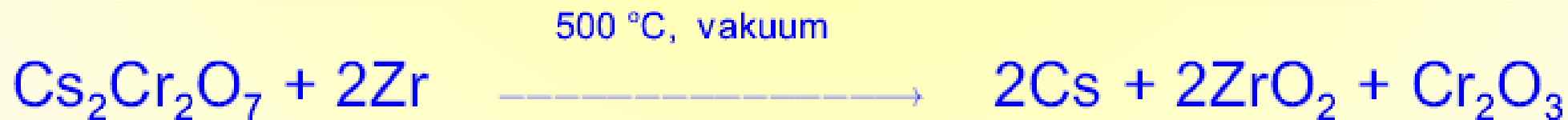


Výroba ostatních alkalických kovů

Draslík: redukce taveniny **KCl** sodíkem



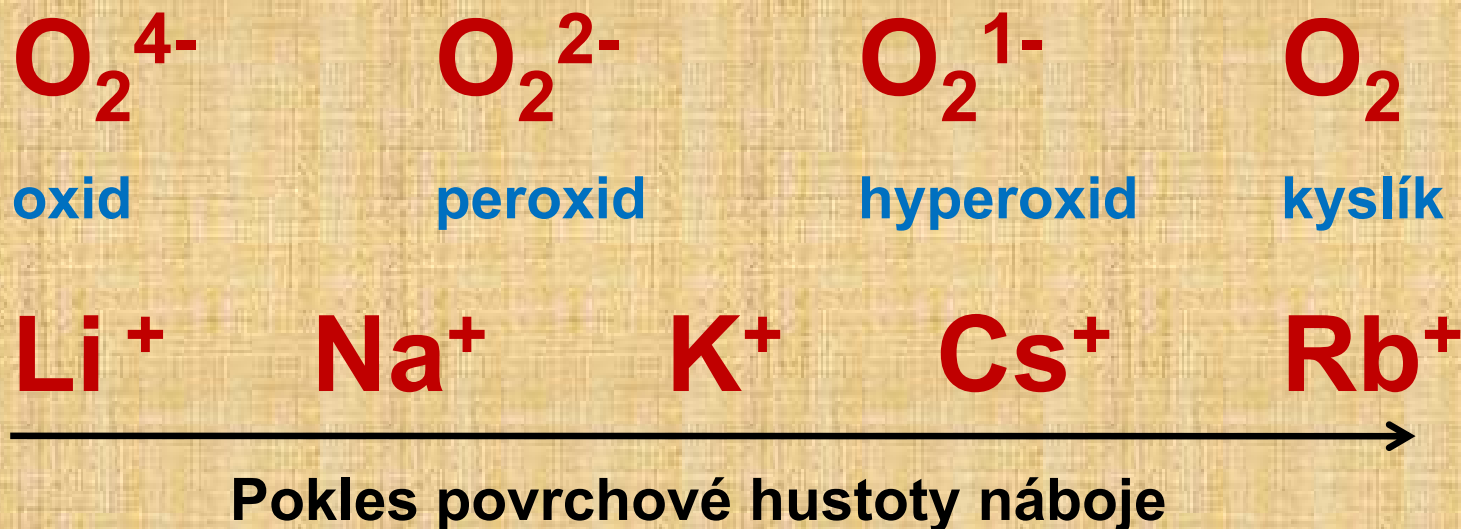
Cesium: redukce taveniny **dichromanu cesného** zirkoniem



Sloučeniny alkalických kovů s kyslíkem

Alkalické kovy tvoří s kyslíkem: oxidy, peroxidy, hyperoxidy, příp. suboxidy

O produktu reakce alkalického kovu rozhoduje **povrchová hustota náboje** na povrchu KATIONTU ALKALICKÉHO KOVU:



suboxidy

Li

Na

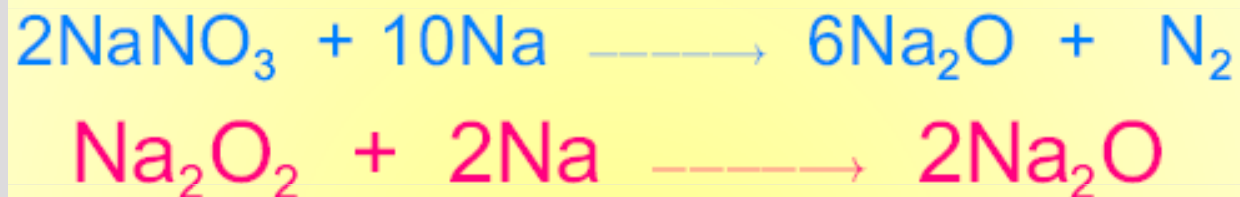
K, Rb, Cs

Rb, Cs

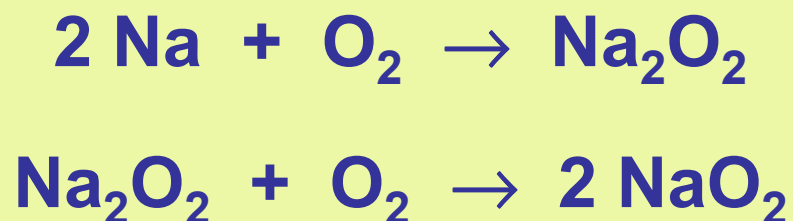


Sloučeniny alkalických kovů s kyslíkem

Výroba Na₂O



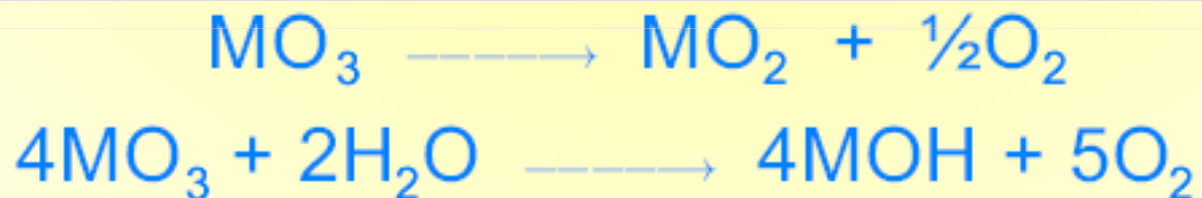
Výroba peroxidu
a hyperoxidu sodného



Vznik ozonidů

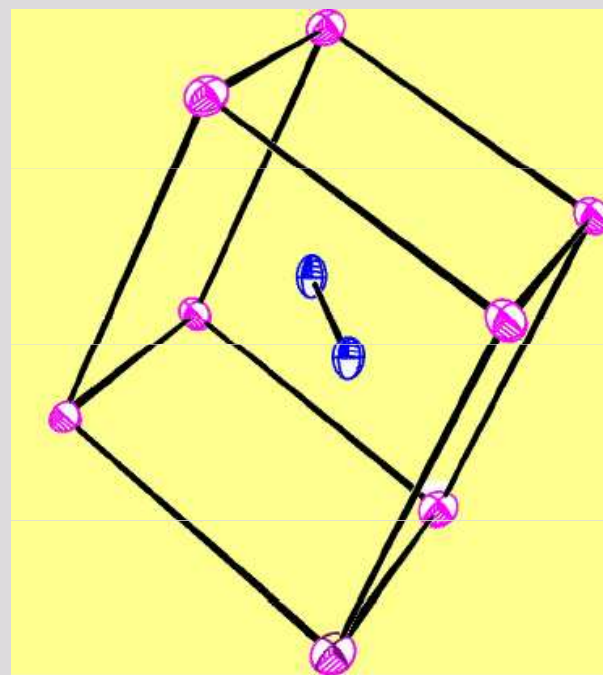
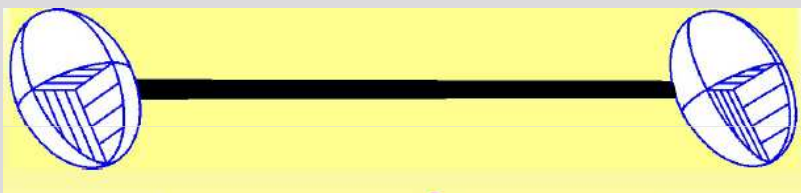


Reakce ozonidů

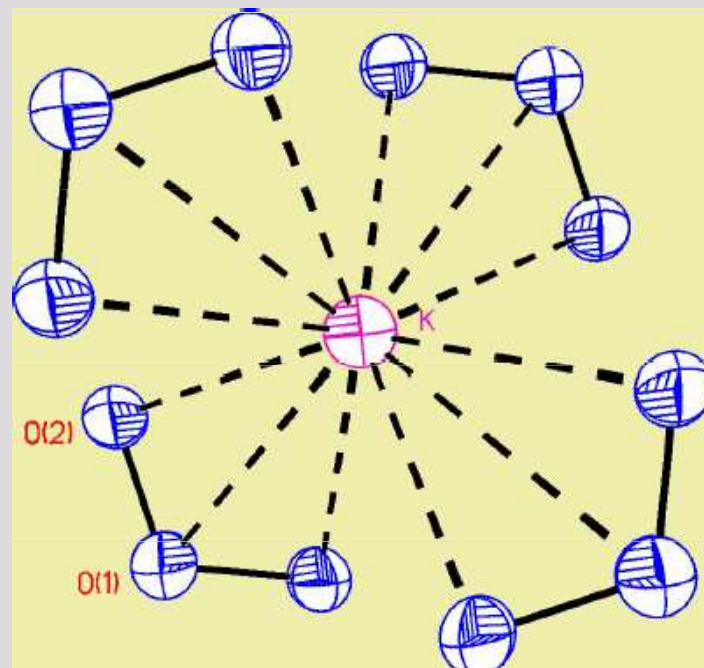
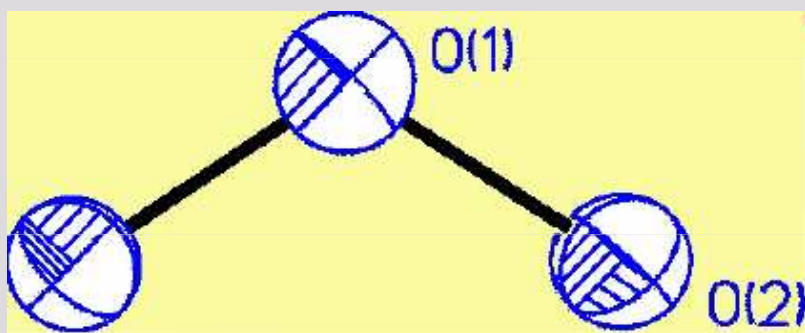


Struktury některých kyslíkatých sloučenin

Hyperoxid KO_2

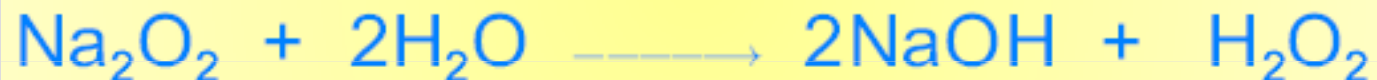


Ozonid KO_3

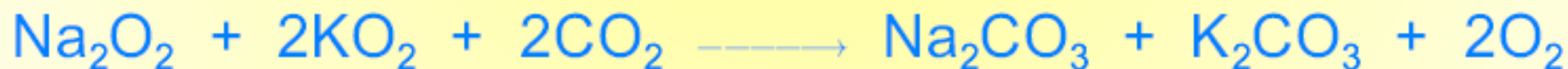
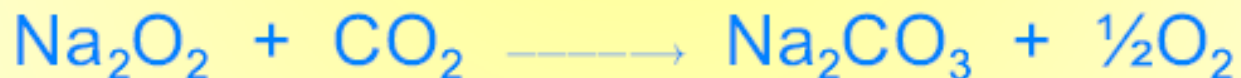


Praktické aplikace kyslíkatých sloučenin sodíku

Reakce peroxidu sodíku s vodou vede k přípravě peroxidu vodíku



Reakce peroxidu sodíku s CO_2 vede k přípravě uhličitánů alkalických kovů



Reakce peroxidu sodíku s CO a s CO_2 jsou využívány v dýchacích přístrojích (hasiči, ponorky, kosmické lodě):



Sloučeniny alkalických kovů se sírou

Na_2S	KHS	M_2S_x	Li	Na	K, Rb, Cs
			$x = 2$	5	6

Sulfidy alkalických kovů jsou :

- ❖ rozpustné ve vodě
- ❖ krystalují s mnoha molekulami vody
- ❖ podléhají hydrolýze

Hydridy alkalických kovů

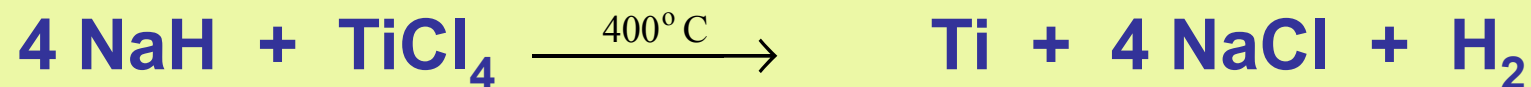
Vznikají přímou syntézou
(nejstálejší je LiH)



Redukční účinky:



Reakce LiH je živá, s NaH a dalšími až explozivní



Výroba mravenčanu sodného



Tvorba komplexních hydridů (význam v organické syntéze)



Karbidy alkalických kovů a organokovové sloučeniny

Příprava acetylidů $M + C_2H_2 \longrightarrow M_2C_2$ u Li existuje i $LiHC_2$

Příprava alkyl a aryl lithia (používají se alkylocím a arylocím)



- reakční rozpouštědla jsou **petrolether, cyklohexan, benzen, diethylether**
- jsou velice citlivé na vodu a vzdušnou vlhkost, ale i na vzdušný kyslík a oxid uhličitý.
- pracuje se s nimi výhradně v **inertní atmosféře**.

Sloučeniny alkalických kovů s dusíkem

Lithium tvoří s dusíkem přímou reakcí Li_3N a Li_2NH

Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku:

- vznikají rozpuštěním alkalického kovu v kapalném amoniaku jako **intenzívně modré roztoky**
- mají velmi silné redukční účinky a jsou mnohostrannými redukčními činidly, použitelnými v mnoha případech, kdy jiné prostředky selhávají



- z barvy, magnetických a elektrických vlastností lze usoudit na přítomnost **solvatovaných elektronů**, které jsou obklopeny dvěma až třemi molekulami amoniaku



- roztoky nejsou příliš stálé a přecházejí na amidy



Pozn.:

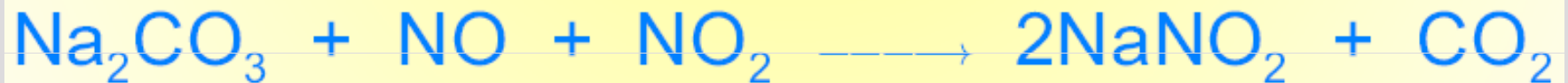
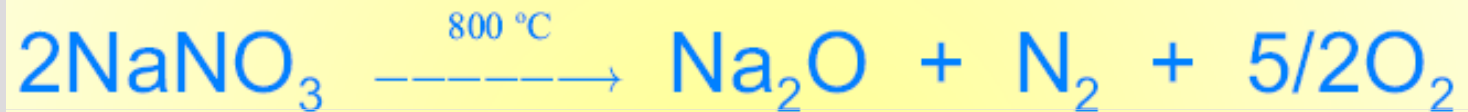
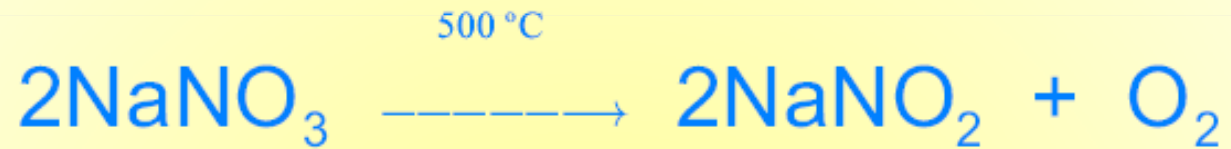
Podobné roztoky vznikají i při rozpouštění alkalických kovů v aminech, polyetherech apod.

Soli alkalických kovů

Obecné vlastnosti:

- kationty jsou bezbarvé
- chemické vlastnosti solí alkalických kovů jsou ve velké většině dány charakterem **centrálního atomu aniontové složky (tedy i jejich barva)**
- vznikají nejčastěji **neutralizací** příslušných kyselin odpovídajícími hydroxidy alkalických kovů
- většina těchto solí je **dobře rozpustná ve vodě**, kde se chovají jako silné elektrolyty
- soli slabých kyselin jsou částečně hydrolyzovány
- analyticky využitelné málo rozpustné **soli sodné** jsou pouze hexahydroxoantimoničnan sodný $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ a octan sodno-zinečnato-uranylový $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- **ostatní ionty alkalických kovů** je možno srážet jako chloristany, hexanitrokobaltitany, tetrafenylboritany, případně hexachloroplaticitany.

Dusičnany alkalických kovů



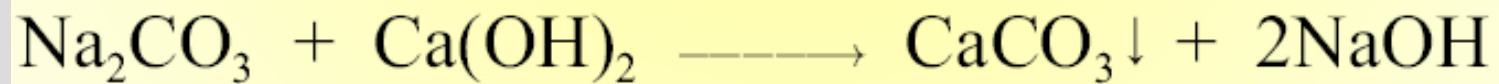
Halogenidy alkalických kovů

NaCl, KCl, CsCl

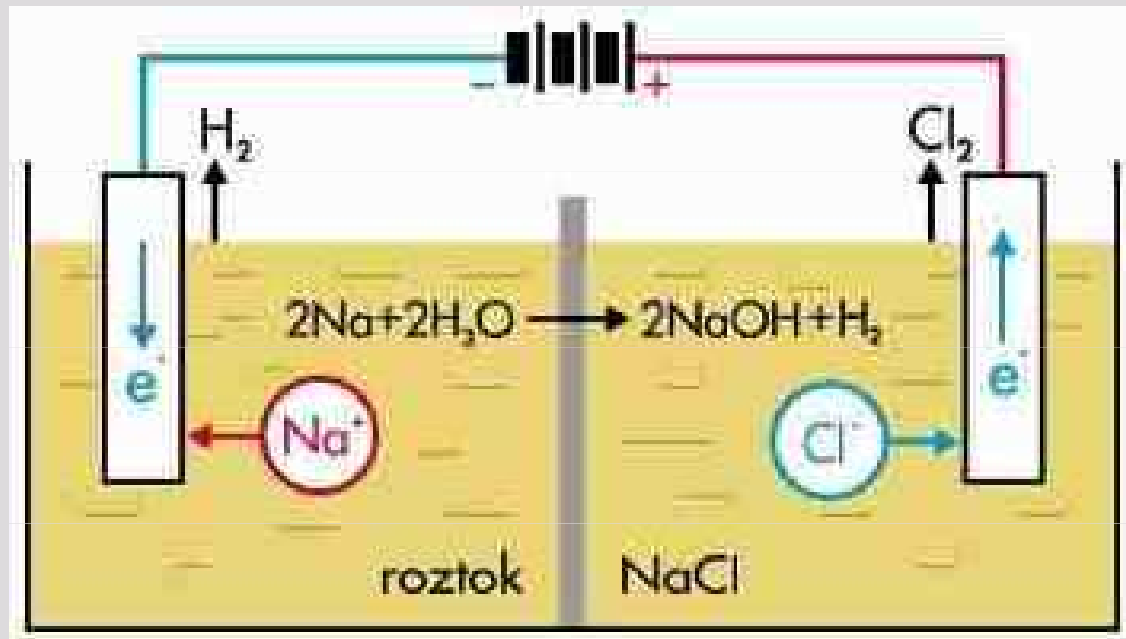
Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Hydroxid sodný

a) Výroba NaOH kaustifikací sody



b) Výroba NaOH elektrolýzou solanky (až 70 % roztok NaCl ve vodě)

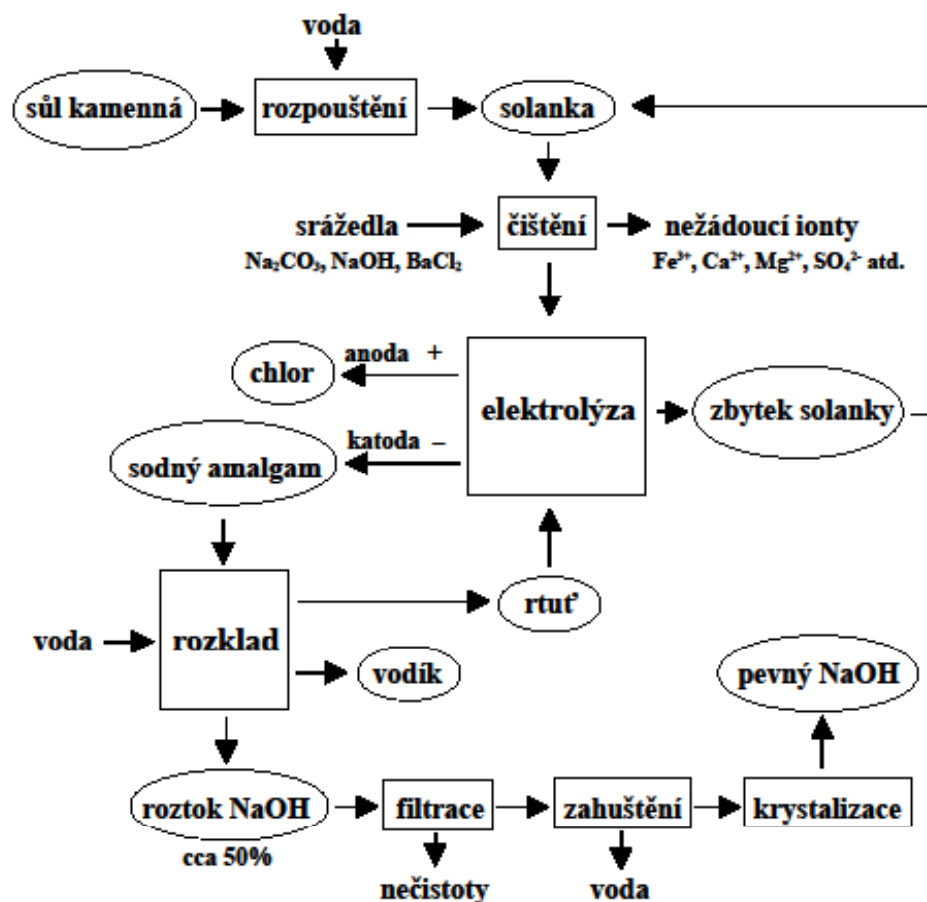


Metoda diafragmová

Metoda amalgamová

ELEKTROLÝZA SOLANKY RTUŤOVOU METODOU

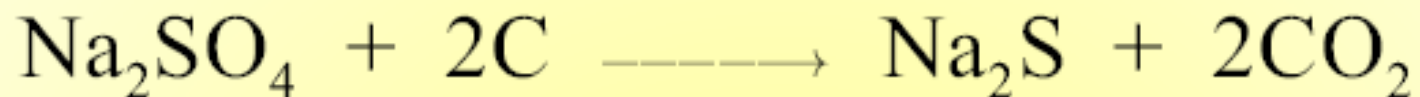
Surovina: chlorid sodný, voda



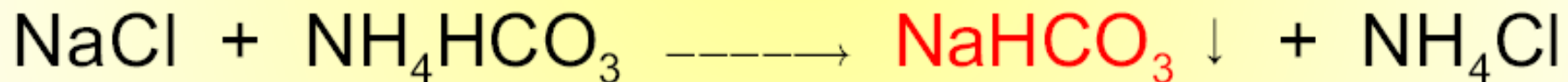
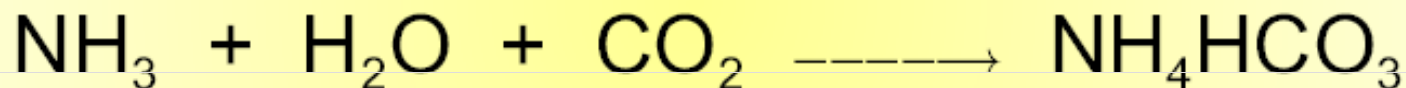
Metoda:	⊕	⊖
rtuťová	vysoká čistota NaOH	nebezpečí emisí Hg
diafragmová	absence rtuti	znečištěný NaOH
membránová (moderní)	spojuje výhody obou předcházejících výrob	vysoké nároky na čistotu solanky

Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Výroba sody (Le Blancův způsob)



Výroba sody (Solvayův způsob) ze solanky



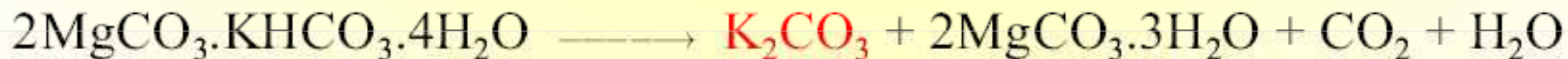
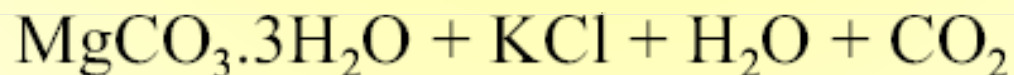
NaHCO_3 se termicky rozkládá (kalcinuje) na Na_2CO_3

Pozn: k salmiaku se přidá Ca(OH)_2 uvolněný NH_3 se zavede zpět do výroby.

Jediným odpadem je CaCl_2 – slouží jako součást posypového materiálu silnic.

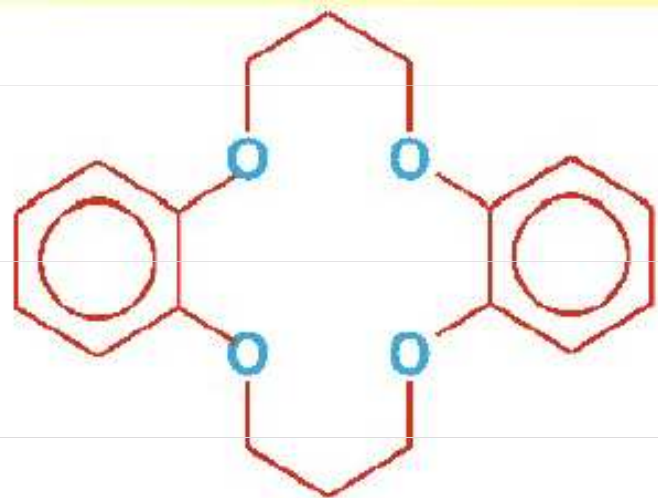
Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Výroba potaše (Engelova metoda)

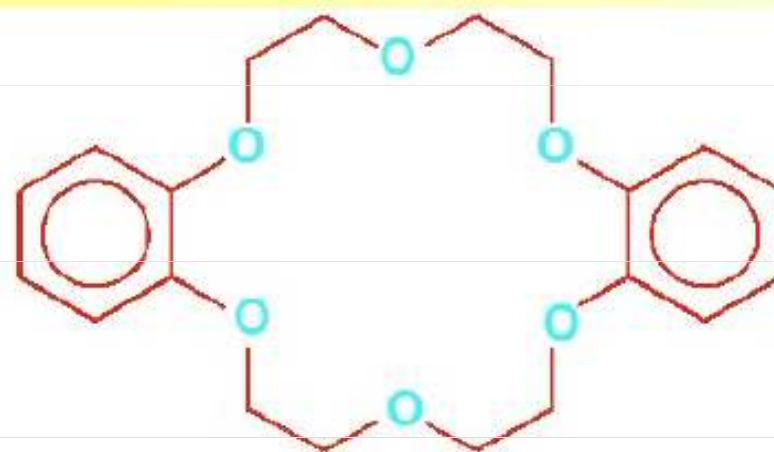


Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy

Crown-ethery

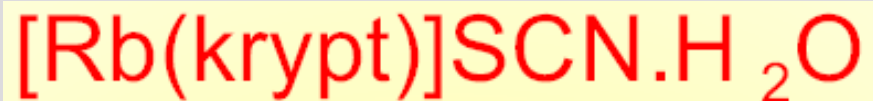


Dibenzo-14-crown-4

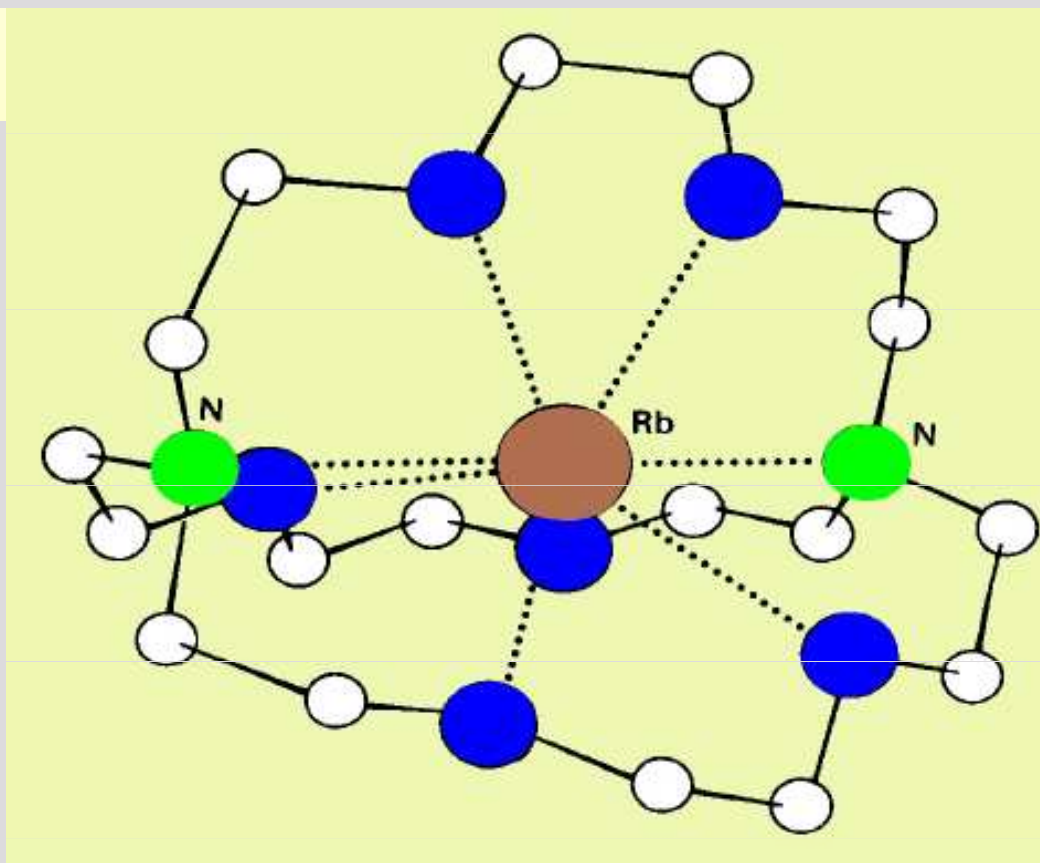
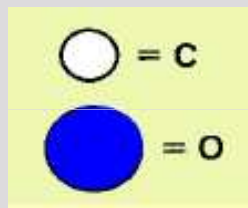
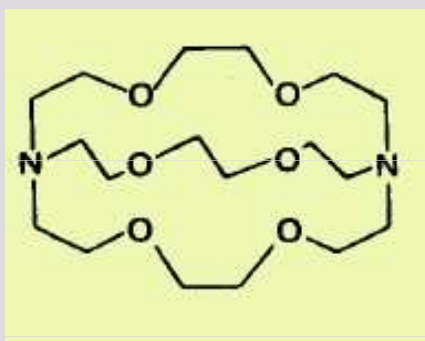


Dibenzo-18-crown-6

Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy (kryptandy)



A)



B)



natrid (resp. sodid)